

DER PHYSIK UND CHEMIE

BAND XXXIII.

Außerdem werden wir noch allemal nach jedem Haupttermin noch an dem nächsten Dienstag und Mittwoch zwei Abendstunden, von 8 bis 10 Uhr (Göttinger mittlere Zeit) die Beobachtungen anstellen, also 1834 Dec. 2. und 3.; 1835 Febr. 3. und 4. u. s. w. Beobachter an Orten, deren Meridian von dem Göttinger bedeutend verschieden ist, werden daher aufgefordert, damit die Vergleichung die volle Zeit umfasse, diesen Unterschied zu berücksichtigen, besonders an den Nebenterminen.

Göttingen, den 5. November 1834.

XLIII. Siebente Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität; von Hrn. Michael Faraday.

(Fortsetzung von S. 331.)

F. Ueber den primären und secundären Charakter der an den Elektroden entwickelten Substanzen.

742) Ehe das *Volta-Elektrometer* angewandt werden konnte, die Beständigkeit der elektro-chemischen Zersetzung als ein *allgemeines Gesetz* nachzuweisen, ward

Beobachtungen eingerichtet worden ist. Aehnlich ist der Fall bei der bisherigen Berliner Sternwarte. In der That ist es eine erfreuliche Aussicht, daß auch die ausgezeichnete Geschicklichkeit im practischen Beobachten, welche Hr. Prof. *Mäbius* in seiner Schrift: *Beobachtungen auf der Königlichen Universitäts-Sternwarte zu Leipzig*, unter ungünstigen Verhältnissen so rühmlich bewährt hat, neben seinen großen Verdiensten als reiner Geometer, durch die magnetischen Beobachtungen ein neues würdiges Ziel gefunden hat.

es nothwendig, einen unter den Physikern bereits anerkannten Unterschied in den Producten jener Action, nämlich den primitiven oder secundären Charakter derselben, näher zu untersuchen, und, wo möglich, durch eine allgemeine Regel festzusetzen, wann sie von der einen oder der andern Art seyen. Es wird aus dem Folgenden erhellen, daß in Bezug auf die elektro-chemische Action und deren Folgen große Irrthümer daraus entstanden sind, daß man diese beiden Klassen von Resultaten ganz mit einander verwechselte.

743) Wenn eine in Zersetzung begriffene Substanz diejenigen Körper, welche der elektrische Strom abgeschieden hat, unverbunden oder unverändert an den Elektroden ausgiebt, kann man dieselben als primäre Resultate ansehen, selbst wenn sie wiederum zusammengesetzt sind. So sind Sauerstoff und Wasserstoff aus Wasser primäre Resultate, und eben so sind es die Säure und das Alkali (wiewohl beide zusammengesetzte Körper sind), die aus schwefelsaurem Natron entwickelt werden. Allein, wenn die von dem elektrischen Strome abgeschiedenen Substanzen vor ihrem Auftreten an den Elektroden verändert werden, so geben sie zu secundären Resultaten Anlaß, wiewohl die entwickelten Körper in vielen Fällen elementar sind.

744) Diese secundären Resultate entstehen auf zweierlei Weise: Zuweilen rühren sie her von der Wirkung zwischen der ausgeschiedenen Substanz und der Substanz der Elektrode; zuweilen aber von der Wirkung jener auf die im zersetzt werdenden Leiter enthaltenen Substanzen. Wenn so z. B. Kohle in verdünnter Schwefelsäure zur positiven Elektrode gemacht worden ist, erscheinen an dieser, statt des Sauerstoffs, Kohlensäure und Kohlenoxyd; und diese secundären Resultate entstehen durch Einwirkung des Sauerstoffs auf die Substanz der Elektrode. Ist in einer Lösung von salpetersaurem oder essigsaurem Blei Platin die positive Elektrode, so erscheint

Bleihyperoxyd an derselben, gleichfalls ein secundäres Product wie das vorübergehende, aber hier durch die Einwirkung des Sauerstoffs auf eine in Lösung befindliche Substanz hervorgerufen. (Wiederum wenn Ammoniak durch Platin-Elektrode zersetzt wird, erscheint Stickstoff an der *Anode* ¹⁾, der, wiewohl ein elementarer Körper, hier doch ein *secundäres Educt* ist, da er durch die chemische Einwirkung des Sauerstoffs auf das Ammoniak in der umgebenden Lösung (554) elektrisch entwickelt worden ist. Auf gleiche Weise sind, wenn wässrige Lösungen von Metallsalzen durch den Strom zersetzt werden, die an der *Kathode* ausgeschiedenen Metalle, ungeachtet ihrer elementären Natur, *immer secundäre Educte*, und nicht die unmittelbaren Resultate der zersetzenden Kraft des elektrischen Stroms.

745) Viele dieser secundären Resultate sind ungemein schätzbar, wie z. B. alle die interessanten Verbindungen, welche Hr. Becquerel durch schwache elektrische Ströme erhalten hat. Allein sie sind wesentlich chemisch, und müssen in der Theorie von der elektrolytischen Action sorgfältig von denen unterschieden werden, welche direct von der Wirkung des elektrischen Stroms herrühren.

746) Die Natur der entwickelten Substanzen führt oft zur richtigen Beurtheilung, ob sie primär oder secundär seyen, ist aber für sich nicht hinreichend diesen Punkt zu entscheiden. So sagt man, der Stickstoff werde zuweilen von der positiven, zuweilen von der negativen Elektrode angezogen, je nach den Körpern, mit welchen er verbunden ist (555. 555), und er wird in solchen Fällen offenbar für ein primäres Educt angesehen ²⁾; allein ich glaube in der Folge zu zeigen, daß er, wenn er an der positiven Elektrode oder richtiger an der positiven *Anode* erscheint, ein se-

1) *Annul. de chim.* 1804, T. LI p. 167.

2) Ebendaselbst, T. LI p. 172.

secundäres Educt ist (748). So hat auch Humphry Davy¹⁾ und mit ihm die große Mehrzahl der Physiko-Chemiker (ich selbst mit eingeschlossen) das Erscheinen von Kupfer, Blei, Zinn, Silber, Gold u. s. w. an der negativen Elektrode, bei der Einwirkung des voltaschen Stroms auf die wässrige Lösung dieser Metalle, als einen Beweis angesehen, daß die Metalle von dieser Fläche angezogen würden, sie also primäre Educte seyen. Ich glaube indess zeigen zu können, daß sie alle secundäre Resultate sind, bloß Folgen der chemischen Action, und keine Beweise von der Anziehung oder dem angekündigten Gesetz²⁾. (747) Ziehen wir aber das Gesetz der *constanten elektro-chemischen Action* zu Hülfe, welches ich in Bezug auf das Wasser bereits bewiesen zu haben glaube (732), und welches ich auch auf alle Körper zur Genüge auszudehnen hoffe (821.), und betrachten sowohl die *Menge* als die *Natur* der in Freiheit gesetzten Substanzen, so können wir uns ein im Allgemeinen richtiges Urtheil über den primären oder secundären Charakter der Resultate bilden. Und dieser wichtige Punkt, der für die Theorie der elektro-chemischen Zersetzung so wesentlich ist, da er entscheidet, welches die direct unter dem Einfluß des Stromes stehenden Theile sind (sie von denen unterscheidet, die nicht darunter stehen), und welche Resultate man erwarten darf, läßt sich mit einem solchen Grade von Gewissheit festsetzen, daß dadurch unzählbare Dop-

1) *Elements of chemical philosophy*. p. 144. 161.

2) Es ist merkwürdig, daß man bis zum J. 1804 allgemein geglaubt hat, die Metalle würden durch entbundenen Wasserstoff reducirt. Um jene Zeit wurde aber diese allgemeine Meinung durch Hisinger und Berzelius (*Ann. de chim.* 1804, *T. LI* p. 174) umgekehrt, da diese behaupteten, die Metalle würden direct durch die Elektricität ausgeschieden, in welche Meinung von jener Zeit an auch H. Davy einstimmt (*Phil. Transact.* 1826, p. 388).

pelsinnigkeiten und zweifelhafte Betrachtungen aus diesem Zweige der Wissenschaft entfernt werden.

748) Wenden wir dieselben Grundsätze an auf den Fall mit dem Ammoniak und dem vorausgesetzten Auftreten des Stickstoffs an der einen oder der andern *Elektrode* (554. 555). Eine reine starke Lösung von Ammoniak ist ein schlechter Leiter, und deshalb eben so wenig der elektro-chemischen Zersetzung ausgesetzt als Wasser; lösen wir aber schwefelsaures Ammoniak darin auf, wird das Ganze leitend. An der *Anode* wird *fast* und zuweilen *ganz* reiner Stickstoff entwickelt, und Wasserstoff an der *Kathode*. Das Volumsverhältniß des ersten zum letzteren ist veränderlich, ist aber ungefähr 1:3 oder 4. Diefs Resultat scheint auf den ersten Blick anzudeuten, daß der elektrische Strom das Ammoniak zersetzt; und den Stickstoff zum Auftreten an der positiven Elektrode bestimmt habe. Allein, wenn die Elektricität durch das Volta-Elektrometer (707. 736) gemessen wird, findet sich, daß der erhaltene Wasserstoff genau in dem Verhältniß steht, welches bei Zersetzung von Wasser erhalten seyn würde, während der Stickstoff niemals eine sichere und constante Relation besitzt. Wenn, bei Vermehrung der Versuche, gefunden würde, daß bei Anwendung einer stärkeren oder schwächeren Lösung, oder einer mehr oder weniger kräftigen Batterie, das an der *Anode* entwickelte Gas ein, sowohl im Bestandtheilsverhältniß als absoluter Menge veränderliches Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff wäre, während der Wasserstoff an der *Kathode* constant bliebe, so könnte kein Zweifel darüber obwalten, daß der Stickstoff an der *Anode* ein secundäres Resultat wäre, entsprungen aus der chemischen Action des von dem elektrischen Strom an jener Fläche entbundenen Sauerstoffs auf das gelöste Ammoniak. Es war also das Wasser, welches elektrolytirt wurde, nicht das Ammoniak. Ferner giebt der Versuch keine reelle Anzeige von der Ten-

denz des Elementes Stickstoff zu einer oder der andern Elektrode, auch kenne ich keinen Versuch mit Salpetersäure oder Stickstoffverbindungen, welcher zeigte, daß der Stickstoff unter dem Einfluß des elektrischen Stroms eine Neigung habe, in irgend einer Richtung längs der Bahn dieses Stroms fortzugehen.

749) Als ein anderes Beispiel von secundären Resultaten können die Wirkungen auf eine Lösung von essigsaurem Kali angeführt werden. Wurde eine sehr starke Lösung angewandt, so entwickelte sich an der *Anode* mehr Gas als an der *Kathode*, fast in dem Verhältnisse 4:3. Das von der *Anode* war ein Gemeng von Kohlensäure und Kohlenoxyd, das von der *Kathode* reiner Wasserstoff. Wurde eine weit schwächere Lösung angewandt, entwickelte sich an der *Anode* weniger Gas als an der *Kathode*, und es enthielt nun Kohlenwasserstoff so gut wie Kohlensäure und Kohlenoxyd. Dieß Erscheinen des Kohlenwasserstoffs an der positiven Elektrode ist sehr anomal, wenn es als eine unmittelbare Folge der Zersetzungskraft des Stromes betrachtet wird. Allein der Kohlenwasserstoff ist so gut wie die Kohlensäure und das Kohlenoxyd nur ein *secundäres* Product; denn bloß das Wasser erleidet eine elektro-chemische Zersetzung, und dessen an der *Anode* ausgeschiedener Sauerstoff ist es, welcher durch Einwirkung auf die Essigsäure, inmitten der er entwickelt wird, die zuletzt daselbst erscheinenden Substanzen erzeugt. Dieß wird durch Versuche mit dem *Volta-Elektrometer* (707) vollkommen bewiesen; denn die dann aus dem essigsauren Salz an der *Kathode* entwickelte Menge Wasserstoff zeigt sich immer als bestimmt, und als genau proportional der durch die Lösung gegangenen Elektricität, und gleich der im *Volta-Elektrometer* selbst entwickelten Menge Wasserstoff. Das Erscheinen der mit Wasserstoff verbundenen Kohle an der positiven Elektrode und das Nicht-Erscheinen derselben an der negativen stehen in sonderbarem Widerspruch mit

dem, was man nach dem in der Regel angenommenen Gesetz in Betreff der letzten Orte der Elemente erwartet haben könnte.

750) Wenn das Salz in der Lösung ein essigsaures Bleioxyd ist, so sind die Resultate an beiden Elektroden secundäre, und sie können nicht gebraucht werden, den Betrag der elektro-chemischen Action zu schätzen oder auszudrücken, außer durch einen weitläufigen Process (843). Statt des Sauerstoffs oder selbst der eben beschriebenen Gase (749) erscheint nun Bleihyperoxyd an der positiven und Blei an der negativen Elektrode. Gebraucht man andere Metallösungen, solche z. B. die Oxyde, wie Kupferoxyd, enthalten; verbunden mit Essigsäure oder einer andern zersetzbaren Säure, so erhält man noch verwickeltere Resultate, welche, als directe Resultate der elektro-chemischen Action angesehen, in ihren Verhältnissen nichts als Verworrenheit zeigen, welche aber sogleich vollkommen übereinstimmen und einfacher scheinen, sobald man sie als secundäre Resultate betrachtet; sie stimmen in ihren Verhältnissen mit dem Sauerstoff und Wasserstoff, welche aus Wasser durch eine bestimmte Menge von Elektricität entwickelt werden.

751) Ich habe mit vielen Körpern experimentirt, in der Absicht zu bestimmen, ob die Resultate primär oder secundär seyen. Ich bin überrascht worden, zu finden, wie viele von ihnen in den gewöhnlichen Fällen zu der letzteren Klasse gehören, und wie häufig bloß das Wasser der elektrolysirte Körper ist, in Fällen, wo man geglaubt hat, es wären andere Substanzen. Ich will einige dieser Resultate in möglichster Kürze beschreiben.

752) *Salpetersäure.* — Wenn sie sehr stark ist, leitet sie gut und liefert Sauerstoff an der positiven Elektrode. An der negativen erscheint kein Gas, wohl aber werden hier salpetrige Säure, und, wie es scheint, Salpetergas gebildet, welche sich lösen und die Säure gelb oder roth färben, zuletzt sogar, durch freiwillige Absonderung des Sal-

petergases, ein Aufbrausen veranlassen. Nach Verdünnung der Säure mit einem gleichen Volum Wasser oder mehr, erscheint Gas an der negativen Elektrode. Die Menge desselben ist veränderlich, nach der Stärke sowohl der Säure als des elektrischen Stroms; denn die Säure, aus welcher sich mit einer schwachen Batterie kein Gas an der *Kathode* abscheiden liess, gab Gas mit einer stärkeren, und diejenige Batterie, welche hier mit einer stärkeren Säure kein Gas entwickelte, bewirkte die Entwicklung desselben mit einer verdünnteren Säure. Das Gas an der *Anode* war immer Sauerstoff, das an der *Kathode* Wasserstoff. Wurde die Menge der Producte mit dem Volta-Elektrometer (707) untersucht, so fand sich, es mochte die Säure stark oder schwach seyn, der Sauerstoff in demselben Verhältniss wie aus dem Wasser. War die Säure bis zum specif. Gewicht 1,24 oder mehr verdünnt, so stand der Wasserstoff auch in demselben Verhältniss wie aus dem Wasser. Hieraus schliesse ich, dass nicht die Salpetersäure, sondern blofs das Wasser elektro-chemische Zersetzung erleidet; dass der Sauerstoff an der *Anode* immer ein primäres Resultat ist, dass aber die Producte an der *Kathode* oft secundär sind, und aus der Reaction des Wasserstoffs auf die Salpetersäure entspringen.

753) *Salpeter*. — Eine Lösung dieses Salzes liefert veränderliche Resultate, je nach der Gestalt der angewandten Röhre und nachdem die Elektroden gross oder klein sind. Zuweilen lässt sich der gesammte Wasserstoff des zersetzten Wassers an der negativen Elektrode erhalten, zuweilen dagegen nur ein Theil von ihm, weil rasch secundäre Resultate gebildet werden. Die Lösung ist ein sehr vortrefflicher Elektricitätsleiter.

754) *Salpetersaures Ammoniak*, in Wasser gelöst, liefert sehr verschiedenartige und in ihren Verhältnissen sehr ungewisse secundäre Resultate.

755) *Schweflige Säure*. — Reine flüssige schweflige

Säure leitet nicht und wird auch nicht vom elektrischen Strom zersetzt ¹⁾; ihre Auflösung in Wasser aber besitzt Leitungsfähigkeit und wird zersetzt, wobei Sauerstoff an der *Anode*, Schwefel- und Wasserstoff an der *Kathode* erscheinen.

756) Eine Lösung, welcher Schwefelsäure zugesetzt worden, war ein besserer Leiter. Doch gab sie an beiden Elektroden wenig Gas; das an der *Anode* war Sauerstoff, das an der *Kathode* reiner Wasserstoff. Von der *Kathode* stieg auch ein weißer trüber Strom auf, bestehend aus fein zertheiltem Schwefel, welcher bald die ganze Flüssigkeit milchig machte. Die Gasvolumen standen in keinem regelmäßigen Verhältnisse zu den Mengen, welche aus Wasser in dem Volta-Elektrometer entwickelt wurden. Ich schliesse hieraus, daß die schweflige Säure in allen diesen Fällen nicht im Geringsten von dem elektrischen Strom angegriffen wird, daß vielmehr das anwesende Wasser allein die elektro-chemische Zersetzung erleidet; daß an der *Anode* der Sauerstoff aus dem Wasser die schweflige Säure in Schwefelsäure und das an der *Kathode* der elektrisch entwickelte Wasserstoff die schweflige Säure zersetzt, sich mit dessen Sauerstoff verbindet und Schwefel in Freiheit setzte. Ich glaube ferner, daß der Schwefel an der negativen Elektrode nur ein secundäres Resultat ist; und in der That fand sich auch kein Antheil von demselben verbunden mit der geringen Portion Wasserstoff, welche bei Anwendung schwacher Lösungen von schwefliger Säure entweicht.

757) *Schwefelsäure*. — Ich habe bereits meine Gründe angegeben, weshalb ich schliesse, die Schwefelsäure sey nicht elektrolysirbar, d. h. nicht direct zersetzbar durch den elektrischen Strom, sondern erleide nur eine secundäre Action an der *Kathode* von dem daselbst entwickelten Wasserstoff (681). Im Jahr 1800 betrach-

1) Siehe De la Rive, *Biblioth. universelle*, T. XL p. 205 (diese Annal. Bd. XV S. 523).

tete Davy den Schwefel aus der Schwefelsäure als das Resultat der Einwirkung des eben frei gewordenen Wasserstoffs ¹⁾. Hisinger und Berzelius dagegen behaupteten i. J. 1804, er sey das Resultat directer Einwirkung der Säure ²⁾; von jener Zeit an scheint Davy dieselbe Meinung angenommen zu haben, und seitdem hat sie auch überall Eingang gefunden. Die Aenderung meiner eigenen Meinung erfordert, daß ich berichtige, was ich in einer früheren Reihe dieser Untersuchungen (552) bereits über die Zersetzung der Schwefelsäure gesagt habe. Gegenwärtig glaube ich nicht, daß der Schwefel an der negativen Elektrode eine unmittelbare Folge von elektrolytischer Action sey.

758) *Salzsäure*. — Eine starke Lösung gab Wasserstoff an der negativen Elektrode, und nur Chlor an der positiven Elektrode; von dem letzteren wirkte ein Theil auf das Platin, und ein anderer Theil wurde gelöst. Eine kleine Gasblase blieb zurück; sie war aber kein Sauerstoff, sondern wahrscheinlich Luft, die zuvor in der Lösung gewesen.

759) Es war nun wichtig zu bestimmen, ob das Chlor ein primäres Resultat war oder bloß ein secundäres, herrührend von der Wirkung des an der *Anode* entwickelten Sauerstoffs auf die Salzsäure; — zu bestimmen nämlich, ob die Salzsäure elektrolysirbar, und wenn es der Fall, ob die Zersetzung *bestimmt* war.

760) Die Salzsäure wurde nach und nach verdünnt. Ein Gemisch von 1 Th. Säure und 6 Th. Wasser gab nur Chlor an der *Anode*. Ein Theil Säure mit 8 Th. Wasser gab auch nur Chlor, aber bei 9 Th. Wasser erschien ein wenig Sauerstoff neben dem Chlor: doch hing die An- oder Abwesenheit des Sauerstoffs bei diesen Stärkegraden der Säure zum Theil von der Stärke der

1) N. Nicholson's *Quarterly Journ.* Vol. IV p. 280. 281.

2) *Ann. de chim.* 1804, T. LI p. 173.

angewandten voltaschen Batterie ab. Bei 15 Th. Wasser wurde an der *Anode* neben viel Chlor ein wenig Sauerstoff entwickelt. Da die Lösung nun ein schlechter Elektricitätsleiter war, wurde ihr Schwefelsäure zugesetzt. Dadurch wurde eine raschere Zersetzung herbeigeführt, aber das Verhältniß des Chlors zum Sauerstoff nicht merklich geändert.

761) Die Salzsäure wurde nun mit dem 100fachen ihres Volums an verdünnter Schwefelsäure vermischt. Sie gab aber noch an der *Anode* eine große Menge Chlor, gemengt mit Sauerstoff; und das Resultat blieb sich gleich, es mochte eine voltasche Säule von 40 Plattenpaaren oder eine von nur 5 Paaren angewandt werden. Mit Säure von dieser Stärke verhielt sich der Sauerstoff an der *Anode* zum Wasserstoff an der *Kathode*, dem Volume nach, wie 17 zu 64, und daher würde das Chlor, wäre es nicht von der Flüssigkeit gelöst worden, 30 Volume eingenommen haben.

762) Was die Menge der Elemente betrifft, so wurde beim Gebrauch des Volta-Elektrometer gefunden, daß, es mochte die stärkste oder schwächste Säure angewandt werden, Chlor für sich oder gemengt mit Sauerstoff an der *Anode* erscheinen, dennoch der Wasserstoff an der *Kathode* in constanter Menge entwickelt wurde, d. h. genau in gleicher Menge, wie sie eine gleiche Menge Elektricität aus Wasser entwickelte.

763) Diese Beständigkeit entscheidet zwar nicht, ob die Salzsäure elektrolysiert werde oder nicht, allein sie beweist, daß, wenn es der Fall, sie in bestimmten Verhältnissen zu der angewandten Elektricitätsmenge elektrolysiert worden seyn muß. Andere Betrachtungen gestatten jedoch diesen Punkt zu entscheiden. Die Analogie zwischen Sauerstoff und Chlor in ihren Beziehungen zum Wasserstoff ist so groß, daß sie uns fast die Gewißheit giebt, daß, wenn jene Elemente mit diesem letzteren verbunden sind, sie ähnliche Rollen in dem Proceß der Elektro-Zersetzung spielen werden. Beide vereinigen sich zu

einem einzigen Atom mit einem Atom Wasserstoff¹⁾, und da die Anzahl (oder richtiger das Verhältniß. *P.*) der Atome eine innige und wichtige Beziehung zur Zersetzbarkeit eines Körpers zu haben scheint (697), so befinden sich die Atome der Salzsäure, so gut wie die des Wassers, in den günstigsten oder vielleicht gar nothwendigen Umständen für die Zersetzung. Auch aus anderen Chlorverbindungen, welche nichts Zweifelhaftes hinsichtlich der gleichzeitigen Anwesenheit von Chlor und Sauerstoff einschließen, wird das Chlor durch den elektrischen Strom direct an der *Anode* entwickelt. Dies ist der Fall mit dem Bleichlorid (395), welches sich streng mit dem Bleioxyd (402) vergleichen läßt, und sich zu diesem eben so verhält wie Salzsäure zu Wasser. In derselben Beziehung stehen die Chloride von Kalium, Natrium, Barium u. s. w. zu den Oxyden dieser Metalle, und sie zeigen unter dem Einfluß des elektrischen Stroms dieselben Resultate.

764) Aus allen diesen Versuchen und diesen Betrachtungen schliesse ich, daß die Salzsäure direct durch den elektrischen Strom zersetzt wird, und daß der Betrag der entwickelten Stoffe und deshalb die chemische Action *bestimmt ist für eine bestimmte Menge Elektrizität*. Denn wiewohl ich das Chlor an der *Anode* im abgesonderten Zustande nicht gesammelt und gemessen habe, so leidet es doch keinen Zweifel, daß es nicht dem Wasserstoff an der *Kathode* proportional sey. Und deshalb genügen die Resultate, das allgemeine Gesetz der *constanten elektro-chemischen Action* für die Salzsäure festzustellen.

765) Für die verdünnte Säure (761) schliesse ich, daß ein Theil des Wassers elektro-chemisch zersetzt

1) Man muß sich erinnern, daß die englischen Chemiker das Wasser als aus 1 At. Sauerstoff und 1 At. Wasserstoff bestehend ansehen, nicht wie wir aus 1 At. Sauerstoff und 2 At. Wasserstoff. *P.*

worden, und dafs so der Sauerstoff entstanden ist, welcher sich dem Chlor an der *Anode* beigemischt zeigte. Der Sauerstoff *kann* als ein secundäres Resultat angesehen werden; allein ich bin zu glauben geneigt, dafs dem nicht so sey; denn wenn es der Fall wäre, liesse sich erwarten, dafs er aus der stärksten Säure in größter Menge austräte, wogegen in Wirklichkeit das Umgekehrte stattfindet. Diese und andere Betrachtungen führen mich zu dem Schluss, dafs die Salzsäure leichter als das Wasser durch den elektrischen Strom zersetzt wird; denn selbst wenn die Säure mit dem Acht- oder Neunfachen ihres Gewichts an Wasser verdünnt ist, wird sie allein zersetzt und das Wasser bleibt unangegriffen.

766) *Chloride*. — Beim Gebrauche wässriger Lösungen von Chloriden, z. B. von Natrium- oder Calciumchlorid, wurde an der positiven Elektrode nur Chlor, und an der negativen Elektrode dagegen Wasserstoff nebst dem Oxyde der Base, also Natron und Kalk, entwickelt. Der Zersetzungsproceß läßt sich hier auf zwei oder dreierlei Weisen betrachten, welche alle zu demselben Resultate führen. Am einfachsten ist es vielleicht anzunehmen, das Chlorid sey die elektrolysirte Substanz, sein Chlor gehe zur *Anode* und sein Metall zur *Kathode*, wo letzteres, kein Chlor mehr findend, auf das Wasser wirkt, und so Wasserstoff und Sauerstoff als secundäre Resultate hervorruft. Da eine weitere Erörterung nicht von unmittelbaren Nutzen ist und sie mich von wichtigeren Gegenständen abziehen würde, so enthalte ich mich derselben für jetzt. Von *großer Wichtigkeit* ist aber, dafs man bei Anwendung des Volta-Elektrometers den Wasserstoff in beiden Fällen in bestimmter Menge antrifft; wenn die Resultate auch nicht die bestimmte Zersetzung der Chloride erweisen (was weiterhin — 789. 794. 814 — erwiesen werden wird), so sind sie doch nicht im Geringsten dem Schluss auf dieselbe zuwider, und sie *unterstützen* das *allgemeine Gesetz*.

767) *Jodwasserstoffsäure*. — Eine Lösung von Jodwasserstoffsäure wird genau auf dieselbe Weise wie die Salzsäure ergriffen. Ist sie stark, wird an der negativen Elektrode Wasserstoff entwickelt in bestimmtem Verhältniß zur durchgeleiteten Elektricitätsmenge, d. h. in demselben Verhältniß, wie er durch denselben Strom aus Wasser entwickelt worden wäre. Jod, ohne allen Sauerstoff, erscheint an der positiven Elektrode. Ist die Säure aber verdünnt, erscheint neben dem Jod auch Sauerstoff an der *Anode*, doch das Verhältniß des Wasserstoffs an der *Kathode* bleibt ungestört.

768) Ich halte die Zersetzung der Jodwasserstoffsäure in diesem Fall für direct, aus Gründen, die ich schon bei der Salzsäure angegeben habe (763. 764).

769) *Jodide*. — Eine Lösung von Jodkallium dem voltaschen Strom unterworfen, gab Jod (ohne Sauerstoff) an der positiven Elektrode und Wasserstoff, nebst freiem Alkali an der negativen Elektrode. Was die Zersetzungsart betrifft, so sind hier dieselben Bemerkungen anwendbar, welche bei den Auflösungen der Chloride gemacht wurden (766).

770) *Fluorwasserstoffsäure und Fluoride*. — Eine Lösung von Fluorwasserstoffsäure schien unter dem Einfluß des elektrischen Stroms nicht zersetzt zu werden. Es ward anscheinend nur das Wasser zersetzt. Die geschmolzenen Fluoride wurden elektrolytirt (417); allein da ich bei diesen Einwirkungen *Fluor* im isolirten Zustand erhielt, so halte ich es für besser dieß einer künftigen Reihe dieser Untersuchungen vorzubehalten, wo ich eine ausführlichere Beschreibung von den Resultaten geben werde, als hier paßlich seyn würde.

771) *Cyanwasserstoffsäure*, in Lösung, leitet sehr schlecht. Die bestimmte Menge Wasserstoff (gleich der aus Wasser) ward an der *Kathode* in Freiheit gesetzt, und an der *Anode* eine kleine Menge Sauerstoff, wo sich auch anscheinend eine Lösung von Cyan bildete. Diese

Wirkung entsprach ganz der bei verdünnter Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure. Dieselben Resultate stellten sich ein, als die Cyanwasserstoffsäure durch Zusatz von Schwefelsäure besser leitend gemacht worden.

Cyanide. — Mit einer Lösung vom Kaliumcyanid war das Resultat genau eben so wie mit einem Chlorid oder Jodid. Kein Sauerstoff wurde an der positiven Elektrode entwickelt, sondern blofs eine braune Lösung daselbst gebildet. Aus den bei den Chloriden (766) angegebenen Gründen, und weil geschmolzenes Kaliumcyanid Cyan an der positiven Elektrode ausgiebt ¹⁾, bin ich zu glauben geneigt, dafs das gelöste Cyanid *direct* zersetzt werde.

772) Eisen-Cyanwasserstoffsäure und Eisencyanide, so wie **Schwefel-Cyanwasserstoffsäure und Schwefelcyanide** gaben genau den eben beschriebenen entsprechenden Resultate (771).

773) Essigsäure. — Geschmolzener Eisessig wird nicht zersetzt (405), noch leitet er Elektrizität. Als ihm ein wenig Wasser zugesetzt ward, waren ebenfalls keine Anzeigen von Wirkung da. Bei Zusatz von mehr Wasser wirkte es langsam, wie es Wasser für sich gethan haben würde. Um ihn leitender zu machen wurde ihm verdünnte Schwefelsäure zugesetzt; nun entwickelte sich an der *Kathode* die bestimmte Menge Wasserstoff, und an der *Anode* ein Gemeng von Sauerstoff, in sehr unzureichender Menge, mit Kohlensäure und etwas Kohlenoxyd. Hieraus folgt also, dafs die Essigsäure nicht elektrolysirbar ist, sondern dafs ein Theil derselben von dem an der Anode entwickelten Sauerstoff zersetzt wird, secundäre Resultate hervorbringt, die nach der Stärke der Säure, der Intensität des Stroms und andern Umständen verschieden sind.

1) Es ist sehr merkwürdig, Kohlenstoff und Stickstoff hier mit Macht gegen die positive Fläche der Batterie getrieben zu sehen; allein es steht in voller Uebereinstimmung mit der von mir aufgestellten Theorie der elektro-chemischen Zersetzung.

774) *Essigsäure Salze.* — Eins dieser Salze habe ich bereits erwähnt, als secundäre Resultate in Bezug auf die Essigsäure liefernd (749). Auch bei vielen andern essigsauren Metallsalzen sind die Resultate an beiden Elektroden secundär (746: 750).

Geschmolzenes und wasserfreies essigsaures Natron wird, wie ich glaube, als ein wahrer Elektrolyt direct zersetzt, giebt Natrium an der *Kathode* und Essigsäure an der *Anode* aus. Beide Stoffe haben indeß nur ein vorübergehendes Daseyn, denn sie werden sogleich in andere verwandelt; Kohle, Natrium-Wasserstoff (*sodium-retted Hydrogen*) u. s. w. werden an der Kathode frei, und, so weit ich unter den Umständen urtheilen konnte, Essigsäure gemengt mit Kohlensäure und Kohlenoxyd etc. an der Anode.

775) *Weinsäure.* — Eine reine Lösung von Weinsäure ist ein eben so schlechter Leiter als reines Wasser. Setzt man ihr aber Schwefelsäure hinzu, so leitet sie gut, und die Resultate an der positiven Elektrode sind primär oder secundär in verschiedenen Verhältnissen, je nach der Stärke der Säure und der Kraft des elektrischen Stroms (752). Weinsäure Alkalien geben an der positiven Elektrode secundäre Resultate in grosser Menge. Der Wasserstoff an der negativen Elektrode bleibt constant, wenn nicht gewisse Metallsalze angewandt werden.

776) Es wurden nun Lösungen von andern pflanzensauren Salzen, z. B. von benzoësauren Salzen, Lösungen von Zucker, Gummi u. s. w. in verdünnter Schwefelsäure; Lösungen von Harzen, Eiweiss in Alkalien etc. nacheinander der elektrolytischen Wirkung des voltaischen Stromes unterworfen. In allen diesen Fällen wurden indeß in gröfserem oder geringerem Betrage secundäre Resultate an der positiven Elektrode erzeugt.

777) Beim Schlusse dieses Abschnitts gegenwärtiger Untersuchungen kann es nicht entgehen, dafs das End-